

특2000-0017619

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
H01M 10/40

(11) 공개번호 특2000-0017619  
(43) 공개일자 2000년03월25일

(21) 출원번호	10-1999-0036098
(22) 출원일자	1999년08월28일
(30) 우선권주장	평10-245332 1998년08월31일 일본(JP)
(71) 출원인	엔이씨모리에너지 가부시키가이샤 오미가도 다이조 일본국 가나가와켄 요코하마시 고우호쿠쿠 신요코하마2-5-5 스미토모 본도산 빌딩 5층
(72) 발명자	시미즈류이치 일본국 가나가와켄 요코하마시 고우호쿠쿠 신요코하마2-5-5, 엔이씨모리에너지가 부시키가이샤내
(74) 대리인	홍재일

심사청구 : 없음

(54) 비수전해액 전지

요약

음극에 리튬을 도프·탈도프하는 것이 가능한 탄소질 재료를 사용하고, 양극에 리튬과 천이금속의 복합산화물을 사용하여, 전해액으로서 비수(非水)용매에 지지염을 용해하여 이루어지는 비수전해액을 사용하는 비수전해액 전지에 있어서, 비수전해액은 탄소질 음극표면에 충전시에 피막을 형성하는 이소프렌(isoprene), 스티렌(styrene), 2-비닐피리딘(2-vinylpyridine), 1-비닐이미다졸(1-vinylimidazole), 아크릴산(酸)부틸(butyl acrylate), 마크릴산(酸)에틸(ethyl acrylate), 메타크릴산(酸)메틸(methyl methacrylate), N-비닐피롤리돈(N-vinylpyrrolidone), 케이파산에틸(ethyl cinnamate), 케이파산메틸(methyl cinnamate), 이오논(ionone), 미르센(myrcene)으로부터 선택된 적어도 1종류의 음이온 부가중합성 모노머(monomer)를 함유하는 비수전해액 전지.

도면

도1

색인어

비수전해액 전지, 리튬, 음이온 부가중합성 모노머

발명자

도면의 간단한 설명

도 1은 리튬이온전지의 일예를 설명하는 일부를 잘라낸 사시도,  
도 2는 본 발명 및 비교예의 전지의 충방전 특성을 설명하는 그래프,  
도 3은 본 발명 및 비교예의 전지의 충방전 특성을 설명하는 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

본 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬이온을 이용한 비수(非水)전해액 이차전지에 관한 것으로, 비수전해액에 특장의 물질을 첨가하여 전지의 충방전 특성을 개선한 전지를 제공하는 것이다.

근래, 휴대전화, 캠코더, 노트북 퍼스널컴퓨터 등의 휴대용 전자기기의 보급에 따라 에너지밀도가 높은 전지가 요구되며, 비수전해액 전지의 수요가 많아지고 있다. 특히, 재충전 가능하고 안전성이 높은 리튬이온 이차전지는 소형이고 에너지밀도가 큰 전지로서 널리 이용되게 되었다.

리튬전지, 리튬이차전지, 리튬이온 이차전지 등의 비수전해액 전지에 있어서, 전극과 전해액의 반응을 억제하는 것은 높은 전지성능을 발현시키기 위하여 매우 중요하다. 특히, 매우 낮은 전위로 이루어지는 음극은 전해액과 반응하기 쉽기 때문에 음극과 전해액의 반응을 억제하는 것은 중요하고, 전지성능, 특히 전지 용량, 전지보존특성, 이차전지의 사이클특성에 큰 영향을 준다.

그래서, 비수전해액 전지의 비수용매로서는 특히 음극과의 반응성을 고려한 선정이 행해지고, 음극과의 반응으로 전지성능이 열화(劣化)하지 않는 용매 혹은 그 조합이 다수 검토되고 있다. 더욱이, 용매의 선정에는 전해액 지지염의 용해성, 양극과의 반응성, 이온전도성, 비용 등이 고려된다.

리튬이온 이차전지의 비수용매로서는 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate), 메틸에틸카보네이트(methyl ethyl carbonate), γ-부티로락톤(γ-butyrolactone), 프로피온산(酸)메틸(methyl propionate), 프로피온산(酸)부틸(butyl propionate), 프로피온산(酸)에틸(ethyl propionate) 등의 유기용매 단독 혹은 복수종을 조합하여 이용된다.

또, 더욱이 특성의 화합물을 첨가제로서 전해액에 함유시켜, 전지성능을 향상시키는 시험도 다수 행해지고 있다.

전해액의 종류에 따라서는 음극과 전해액의 반응이 일어나기 때문에 음극재료 본래의 성능을 완전히 발휘시킬 수 없어서 전지성능, 특히 전지용량, 전지보존특성, 이차전지의 사이클특성 등이 낮게 억제되는 문제가 있었다.

또, 음극과 전해액의 반응을 억제하기 위하여 첨가제를 가하는 것이 제안되고 있지만, 첨가제에 의해서 음극과 전해액의 반응만이 아니라, 전지반응이 악영향을 받아 전지로서의 본래의 전압, 혹은 전류가 얻어지지 않는다는 문제점이 있었다.

또, 일본국 공개특허공보 평8-96852호에는 금속리튬, 리튬을 도포·탈도포하는 것이 가능한 재료를 갖는 음극을 사용한 전지에서, 비수용매 중에 비닐렌카보네이트(vinylene carbonate)를 함유한 전지가 기재되어 있지만, 탄소질 재료를 음극으로 하는 전지로 사용한 경우에는 피막형성 능력이 충분하지 않아 충분한 전지특성의 향상을 바랄수 없었다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

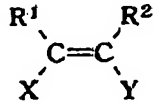
본 발명은 리튬이온을 이용한 전지에 있어서, 전지로서의 특성을 저하시키지 않고 음극과 전해액의 반응을 억제할 수 있는 전지를 제공하는 것을 과제로 하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

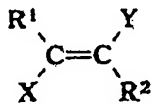
본 발명은 리튬을 도포·탈도포하는 것이 가능한 탄소질 재료의 음극을 갖는 비수전해액 전지에 있어서, 비수전해액은 탄소질 음극표면에 충전시에 피막을 형성하는 음이온(anion) 부가중합성 모노머(monomer)를 1종류 이상 함유하는 비수전해액 전지이다.

또, 음이온 부가중합성 모노머는 하기의 화학식 1 또는 화학식 2로 나타나는 비(非)프로톤(proton)성의 유기화합물인 상기의 비수전해액 전지이다.

#### 화학식 1



#### 화학식 2



단, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 수소원자 또는 알킬기(基)이고, X는 수소원자 또는 골격의 이중결합과 전자를 공여(conjugate)하는 기(基)이고, Y는 수소원자 또는 골격의 이중결합에 대하여 수소원자 보다도 전자풍인적으로 활동하는 기이며, 또한 X와 Y는 동시에 수소원자인 것은 아니다.

음이온 부가중합성 모노머가 이소플렌(isoprene), 스티렌(styrene), 2-비닐피리딘(2-vinylpyridine), 1-비닐이미다졸(1-vinylimidazole), 아크릴산(酸)부틸(butyl acrylate), 아크릴산(酸)에틸(ethyl acrylate), 메타크릴산(酸)메틸(methyl methacrylate), N-비닐피롤리돈(N-vinylpyrrolidone), 케이파산에틸(ethyl cinnamate), 케이파산메틸(methyl cinnamate), 이오논(ionone), 미르센(myrcene)에서 선택되는 적어도 1종류인 비수전해액 전지이다.

음이온 부가중합성 모노머가 천연물 또는 천연물을 원료로 한 합성품인 상기의 비수전해액 전지이다.

양극 활성물이 코발트, 망간, 니켈로부터 선택된 적어도 1종류와 리튬과의 착산화합물의 적어도 1종류를

포함하는 상기의 비수전해액 전해액이다.

본 발명은 음극에 리튬을 도프·탈도프하는 것이 가능한 탄소질 재료를 사용하고, 양극에 리튬과 현이금속의 복합산화물을 사용하며, 전해액으로서 비수용매에 지지염을 용해하여 이루어진 비수전해액을 사용하는 비수전해액 전해액에 있어서, 탄소질 음극이 충전시에 전해액과 불필요한 반응을 하는 것을 방지하는 것이다.

그리고, 특히 본 발명은 탄소질 음극표면에서 충전시에 피막을 형성하는 적어도 1종류의 음이온 부가중합성 모노머를 함유하는 것이다.

음이온 부가중합성 모노머는 개환(開環)중합형의 음이온 중합성 모노머에 비하여 반응이 빠르기 때문에 탄소질 음극에 빠르게 피막을 형성하므로 바람직하다.

본 발명에서, 화학식 1 혹은 화학식 2에서 나타낸 골격의 이중결합과 전자를 공여하는 기(基)로서는 비닐기, 페닐기, 방향족환(芳香族環) 등을 들 수 있다.

또, 골격의 이중결합에 대하여 수소원자 보다도 전자음인적으로 활동하는 전자음인기로서는, 구체적으로는 할로젠기(a halogen group), 트리플루오로메톡시기(a trifluoromethoxy group), 아실티오기(an acylthio group), 알콕시카르보닐기(an alkoxy carbonyl group), 아실옥시기(an acyloxy group), 알킬알콕시드기(an alkylsulfoxide group), 트리플루오로티오기(a trifluorothio group), 아실기(an acyl group), 트리플루오로메틸기(a trifluoromethyl group), 시아노기(a cyano group), 알킬술폰포닐기(an alkylsulfonyl group), 니트로기(a nitro group), 트리메틸암모늄기(a trimethylammonium group), 디메틸술폰포닐기(a dimethylsulfonyl group), 트리플루오로메틸술폰포닐기(a trifluoromethylsulfonyl group) 등이다.

음이온 부가중합성 모노머의 반응성, 안정성은 X와 Y의 선택에 의해서 제어할 수 있고, 전자음인성이 강한 기(基)를 갖는 모노머일수록 음이온 중합성이 높으며, 염기성이 약한 개시제에 의해서 중합반응이 일어난다. 예를 들면, 부타디엔(butadiene)이나 스티렌은 리튬을 개시제로서 중합하는 것이 알려져 있지만, 알콕시리튬과는 반응하지 않는다. 한편, 보다 반응성이 강하게 알콕시리튬이나 페녹시리튬과도 반응하는 메타크릴산(酸)메틸이나 아크릴로니트릴(acrylonitrile)은 탄소 음극표면에 생겨 옥시리튬과 반응하여 중합하기 때문에, 반응성에서는 보다 바람직하다. 그러나, 둘에 의해서도 중합되는 시안화비닐리덴 등은 반응성이 지나치게 크기 때문에 불안정하고, 용매 탈수의 철저(徹底) 등 제조시의 조작이 번잡하게 된다. 음극의 종류나 음극 탄소표면활성기(炭素表面官能基)의 상태에 의해서 적당한 반응성의 음이온 부가중합성 모노머를 선택하는 것이 바람직하다.

구체적으로는 음이온 부가중합성 모노머는 이소플렌, 스티렌, 2-비닐피리딘, 1-비닐이미다졸, 아크릴산(酸)부틸, 아크릴산(酸)에틸, 메타크릴산(酸)에틸, N-비닐피리딘, 케이파산(酸)에틸, 케이파산(酸)메틸, 이오논, 미르센으로부터 선택되는 적어도 1종류를 들 수 있다.

근래, 장기간의 관측특성이나 내분비 교란물질에 대해서도 관심이 많아지고 있고, 인공의 음이온 부가중합성 모노머 중에는 이 점에서 안전성이 인정되고 있지 않은 것도 많기 때문에, 음이온 부가중합성 모노머는 테르펜류 등의 천연물 또는 천연물의 합성품인 것이 바람직하다. 구체적으로는 이소플렌, 스티렌, 케이파산(酸)에틸, 케이파산(酸)메틸, 이오논, 미르센을 들 수 있다.

또, 음이온 부가중합성 모노머로는 안정성의 확보를 위하여 케논이나 케톤올 등의 미량의 중합억제제를 포함하는 것을 사용하여도 된다. 또, 반응성을 높이기 위하여 중합개시조제로 할 수 있는 화합물을 첨가하여도 된다. 이들 물질로서는 벤조페논(benzophenone), 아세트페논(acetophenone), p-메틸아세트페논(p-methylacetophenone)을 들 수 있다.

본 발명의 비수전해액 이차전지에 있어서, 음극의 탄소질재료로는 리튬을 도프·탈도프하는 것이 가능한 탄소질재료로서, 천연흑연, 인조흑연, 흑연화 메소카르보나이크로비즈, 흑연화 탄소섬유 등과 같은 흑연질 탄소재료, 흑연전구체탄소 등의 각종의 탄소질 물질을 들 수 있다.

또, 양극 활성물로서는 코발트, 망간, 니켈의 적어도 1종류의 현이금속과 리튬으로 이루어진 복합산화물의 적어도 1종류를 포함하는 것을 들 수 있고, 코발트산(酸)리튬(LiCoO<sub>2</sub>), 망간산(酸)리튬(LiMnO<sub>2</sub>), 니켈산(酸)리튬(LiNiO<sub>2</sub>) 및 이들의 비화학양론적 화합물을 들 수 있지만, 특히 음극에 흑연, 양극에 망간산(酸)리튬 화합물을 사용한 전지는 경량으로서 고용량이고 수명이 길뿐만 아니라, 안전성이나 신뢰성이 뛰어나기 때문에, 휴대용 기기, 자동차용 배터리, 전기자동차, 로드레벨링 등의 넓은 용도로 사용될 수 있는 것이지만, 이와 같은 전지에 있어서 사이클특성의 저하를 방지할 수 있다.

한편, 전해액으로서 비수용매에 지지염이 용해된 비수전해액이 사용된다.

비수용매로서는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, γ-부티로락톤, 프로피온산(酸)에틸, 프로피온산(酸)부틸, 프로피온산(酸)메틸, 술폴란(sulfolane), 1,2-디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane), 1,2-디에톡시에탄(1,2-diethoxyethane), 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran), 1,3-디옥소란(1,3-dioxolane), 4-메틸-1,3-디옥소란(4-methyl-1,3-dioxolane) 등을 단독 혹은 복수종류를 조합하여 사용된다.

지지염으로서 LiClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, LiSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 등을 단독 혹은 복수종류를 조합하여 사용된다.

본 발명에서는 비수전해전지의 비수전해액에 소정 구조의 음이온 부가중합성 모노머를 첨가하였기 때문에, 음이온 부가중합성 모노머는 전해액의 비수용매와 음극의 반응에 의한 전지특성의 열화를 억제한다.

즉, 이와 같은 음이온 부가중합성 모노머가 비수전해액에 첨가된 전지에서는, 매우 낮은 전위로 된 음극과 음이온 부가중합성 모노머가 반응함으로써 음극표면에 매우 얇은 중합피막을 형성하고, 음극으로부터의 비수전해액으로의 전지이동을 억제하여 음극과 전해액의 반응을 억제한다.

또, 본 발명의 전지에서는 중합피막이 형성되더라도 형성된 중합피막이 매우 얇고, 리튬이온과 상호 작용할 수 있는 기(基)를 가지고 있으므로 리튬이온 전도성도 확보된다.

이와 같은 음극표면의 피막은 비수용매와 음극의 반응에 의해서도 형성되지만, 비수전해액은 음이온 부가 중합성 모노머와 비교하여 피막형성 능력이 낮아 한번 형성된 피막이 다시 용해되는 문제가 있고, 또 수소, 메탈렌, 프로필렌 등의 가체를 발생하여 전지성능을 저하시키는 문제가 있지만, 음이온 부가중합성 모노머에 의한 중합피막 형성에서는 이와 같은 문제가 없어 효과가 크다.

또, 음극으로서 탄소질 재료를 사용한 전지에 있어서는, 음극표면의 아릴옥시리튬이나 아릴리튬을 개시점으로 중합시킴으로써 음극 탄소표면과 화학적으로 결합한 피막을 형성하기 때문에 더욱 안정된 피막형성이 가능하게 된다.

음이온 부가중합성 모노머의 반응성은 상세히 검토되어 있기 때문에 개개의 전지계에 적합한 화합물을 선택할 수 있다. 또, 충분한 반응성을 갖는 화합물을 선택한다면, 전해액의 비수용매 보다 음극과의 반응성이 충분히 크기 때문에 첨가량은 소량이어도 된다.

음이온 부가중합성 모노머의 첨가량은 전해액에 대하여 0.1중량%에서 1중량% 정도의 첨가물로 충분한 효과를 얻을 수 있다.

따라서, 본 발명에 의해서 전해액에 필요로 하는 지지염의 용해성이나 미온전도성에 아무런 영향을 주지 않고 음극과 전해액의 반응을 억제할 수 있다. 그 때문에 지지염의 용해성이나 미온 전도성 등에 적합한 전해액을 사용하는 것이 가능하여 전극재료 본래의 성능을 완전하게 발휘시킬 수 있기 때문에, 전지성능, 특히 전지용량, 전지보존특성, 이차전지의 사이클특성 등에 뛰어난 비수용매 전지를 제공할 수 있다.

본 발명의 전지의 일례를 도 1에 나타낸다. 도 1은 두께가 얇은 각형전지(1)의 일부를 잘라낸 사시도이다. 각형전지는 원통형전지와 같이 세퍼레이터(2)를 개재시켜서 양극측 집전체(3)에 양극활성물을 도포하고, 음극측 집전체(4)에 음극활성물을 도포하여 휘감아서 발전요소로 이루어진 젤리롤(jelly roll; 5)을 제작하여 전지통(6) 내에 수용하고, 전해액을 주입하여 상부의 전극헤드(7)를 전지통(6)에 용접함으로써 전지를 밀폐하여 충전한 후에 전지로서 사용된다.

이하에 본 발명의 실시예 및 비교예를 나타낸 본 발명을 설명한다.

#### 실시예 1

##### (전지의 제작)

폭이 3.75cm, 길이 27.5cm의 두께 20 $\mu$ m의 알루미늄박의 양면에 스피널구조를 갖는 망간산(酸)리튬(Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>)분말 92중량%, 카본블랙(carbon black) 5중량%, 폴리불화비닐리덴(polyvinylidene) 3중량%로 이루어진 혼합물을 알루미늄박을 포함하는 건조후의 두께가 178 $\mu$ m가 되도록 도포하여 양극으로 하였다.

음극은 폭이 3.9cm, 길이 32cm의 두께 10 $\mu$ m의 동박에 흑연화 메소카본마이크로비즈(meso-carbone microbeads)(오사카가스제(株) MCB) 91중량%, 카본블랙 1중량%, 폴리불화비닐리덴 8중량%로 이루어진 혼합물을 동박을 포함하는 건조후의 두께가 130 $\mu$ m가 되도록 도포하여 제작하였다.

양극 및 음극을 미다공성 폴리프로필렌막의 세퍼레이터를 통하여 적층하고, 소용융이탈이 형상으로 휘감아서 발전요소를 제작하여 전지통에 수용하였다.

전지통 내에 메탈렌카보네이트 30중량%, 디에틸카보네이트 70중량%로 이루어진 혼합용매에 농도 1.0ml/g 이 되도록 LiPF<sub>6</sub>를 용해하여 제작한 전해액 중에, 또한 0.2중량%의 농도로 이소를렌을 용해시켜서 제조한 용해액을 주입하여 리튬이온 이차전지를 제작하였다.

##### (충전방법)

압연된 리튬이온 이차전지를 단자전압(端子電壓)이 4.2V까지 정전류로 보충하고, 4.2V에서 정전압충전으로 전환하여 정전류충전 개시로부터의 충충전 시간이 10시간으로 충전을 완료하였다.

##### (사이클시험)

충전후, 20°C에서 1주간 보존한 전지를 20°C에서 1C(0.4A)의 방전률로 방전한 후에, 충전하여 1C의 방전률로 방전을 반복하는 사이클시험을 행하여 방전용량의 변화를 실시예 1A로서 도 2에 나타내었다. 또, 같은 시험을 45°C에서 행하여 그 결과를 도 2에서 실시예 1B로서 나타내었다.

#### 실시예 2

전해액에 이소를렌 0.1중량%를 용해시킨 점을 제외하고 실시예 1과 마찬가지로 하여 비수전해액 이차전지를 제작하고, 실시예 1과 같은 사이클시험을 행하여 방전용량의 변화를 실시예 2A로서 도 2에 나타내었다. 또, 같은 시험을 45°C에서 행하여 그 결과를 도 2에서 실시예 2B로서 나타내었다.

#### 실시예 3

##### (전지의 제작)

폭이 5.5cm, 길이 67.0cm의 두께 20 $\mu$ m의 알루미늄박의 양면에 스피널구조를 갖는 망간산(酸)리튬(Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>)분말 78중량%, 니켈코발트산(酸)리튬(LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>)분말 14중량%, 카본블랙 5중량%, 폴리불화비닐리덴 3중량%로 이루어진 혼합물을 알루미늄박을 포함하는 건조후의 두께가 132 $\mu$ m가 되도록 도포하여 양극으로 하였다.

음극은 폭이 5.75cm, 길이 72.3cm의 두께 10 $\mu$ m의 동박에, 흑연화 메소카본마이크로비즈(오사카가스제(株) MCB) 68중량%, 인조흑연 23중량%, 카본블랙 1중량%, 폴리불화비닐리덴 8중량%로 이루어진 혼합물을 동박

을 포함하는 건조후의 두께가 130 $\mu$ m가 되도록 도포하여서 건조하여 제작하였다.

양극 및 음극을 미다공성 폴리프로필렌막의 세퍼레이터를 통하여 적층하고, 소용媒이탈미 형상으로 휘감아서 합성요소를 제작하여 전지통에 수용하였다.

전지통 내에 메틸렌카보네이트 30중량%, 디에틸카보네이트 70중량%로 이루어진 혼합용매에 농도 1.0mol/l 이 되도록 LiPF<sub>6</sub>를 용해하여 제작한 전해액 중에, 또한 0.2중량%의 농도로 케미파산(酸)메틸을 용해시켜 조제한 전해액을 주입하여 리튬이온 이차전지를 제작하였다.

(충전방법)

염어진 리튬이온 이차전지를 단자전압이 4.2V까지 정전류에서 충전하고, 4.2V에서 정전압충전으로 전환하여 정전류충전 개시로부터의 총충전 시간이 10시간으로 충전을 완료하였다.

(사이클시험)

충전후, 20°C에서 1주간 보존한 전지를 20°C에서 1C(1.4A)의 방전률로 방전한 후에, 충전하여 1C의 방전률로 방전을 반복하는 사이클시험을 행하여 방전용량의 변화를 실시예 3A로서 도 3에 나타내었다. 또, 같은 시험을 45°C에서 행하여 그 결과를 도 3에서 실시예 3B로서 나타냄과 더불어, 표 1에서 방전용량을 나타내었다.

실시예 4

전해액에  $\alpha$ -미오논( $\alpha$ -lanone) 0.2중량%를 용해시킨 점을 제외하고 실시예 1과 같이 하여 비수전해액 이차전지를 제작하고, 실시예 3과 마찬가지로 하여 사이클시험을 행하여 방전용량의 변화를 실시예 4A로서 도 3에 나타내었다. 또, 같은 시험을 45°C에서 행하여 그 결과를 도 3에서 실시예 4B로서 나타냄과 더불어 방전용량을 표 1에 나타내었다.

비교예 1

전해액에 미소톨렌을 용해하지 않는 것 이외는 실시예 1과 같이 하여 비수전해 이차전지를 제작하고, 실시예 1과 같이 하여 사이클시험을 행하여 방전용량의 변화를 비교예 1A로서 도 2에 나타내었다. 또, 마찬가지로의 시험을 45°C에서 행하여 그 결과를 도 2에서 비교예 1B로서 나타내었다.

비교예 2

전해액에 케미파산(酸)메틸을 용해하지 않는 것 이외는 실시예 3과 같이 하여 비수전해 이차전지를 제작하고, 실시예 3과 같이 하여 사이클시험을 행하여 방전용량의 변화를 비교예 2A로서 도 3에 나타내었다. 또, 같은 시험을 45°C에서 행하여 그 결과를 도 3에서 비교예 2B로서 나타냄과 더불어 방전용량을 표 1에 나타내었다.

실시예 5

전해액 미르센, 마크릴산(酸)부틸, 2-비닐프리딘을 각 0.2중량% 용해시킨 점을 제외하고 실시예 3과 같이 하여 비수전해액을 제조하고, 실시예 3과 같이 하여 45°C에서 사이클시험을 행하였다. 사이클시험 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

	첨가 화합물	1사이클	10사이클	50사이클
실시예 3	케미파산(酸)메틸	1.411	1.378	1.301
실시예 4	미오논	1.408	1.378	1.309
실시예 5	미르센	1.384	1.357	1.281
실시예 5	마크릴산(酸)부틸	1.389	1.360	1.279
실시예 5	2-비닐프리딘	1.407	1.375	1.297
비교예 2	없음	1.384	1.352	1.276

#### 발명의 효과

이상의 설명으로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 비수전해전지에서는 비수전해액에 소정의 음이온 부가중합성 모노머를 첨가함으로써, 지지체의 용해성이나 이온 전도성에 아무런 영향을 주지 않고 음극과 전해액의 반응을 억제할 수 있다. 그 때문에 전극재료 본래의 성능을 완전히 발휘시킬 수 있기 때문에 전지성능, 특히 전지용량, 전지보존특성, 이차전지의 사이클특성 등에 뛰어난 비수용액전지를 제공할 수 있다.

#### (5) 청구의 범위

##### 형구항 1

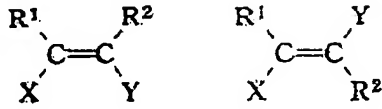
리튬을 도포·탈도포하는 것이 가능한 탄소질 재료의 음극을 갖는 비수전해액 전지에 있어서, 비수전해액은 탄소질 음극표면에 충전시에 피막을 형성하는 음이온 부가중합성 모노머(monomer)를 1종류 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 비수전해액 전지.

##### 형구항 2

제1항에 있어서, 음이온 부가중합성 모노머는 하기 식 1 또는 식 2로 나타내는 비프로톤성의 유기화합물인

것을 특징으로 하는 비수전해액 전지.

[식 1] [식 2]



단, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 수소원자 또는 알킬기(족)이고, X는 수소원자 또는 골격의 이중결합과 전자를 공유하는 기(족)이고, Y는 수소원자 또는 골격의 이중결합에 대하여 수소원자 보다도 전자흡인적으로 작용하는 기이며, 또한 X와 Y는 동시에 수소원자인 것은 아니다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 음이온 부가중합성 모노머가 이소프렌(isoprene), 스티렌(styrene), 2-비닐피리딘(2-vinylpyridine), 1-비닐이미다졸(1-vinylimidazole), 아크릴산(酸)부틸(butyl acrylate), 아크릴산(酸)에틸(ethyl acrylate), 메타크릴산(酸)메틸(methyl methacrylate), N-비닐피롤리돈(N-vinylpyrrolidone), 케이파산에틸(ethyl cinnamate), 케이파산메틸(methyl cinnamate), 이오논(ionone), 미르센(myrcene)으로부터 선택되는 적어도 1종류인 것을 특징으로 하는 비수전해액 전지.

청구항 4

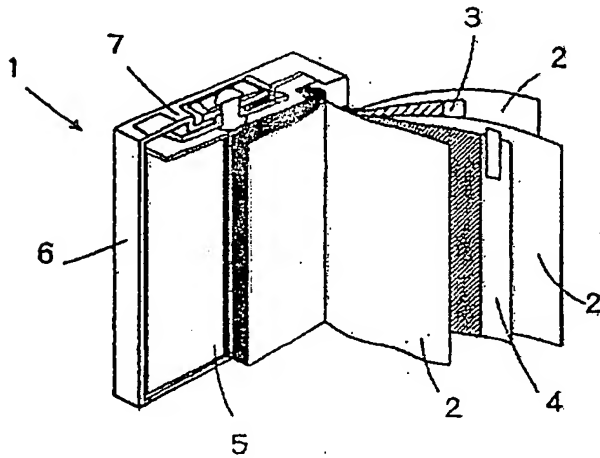
제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 음이온 부가중합성 모노머가 천연물 또는 천연물을 원료로 한 합성품인 것을 특징으로 하는 비수전해액 전지.

청구항 5

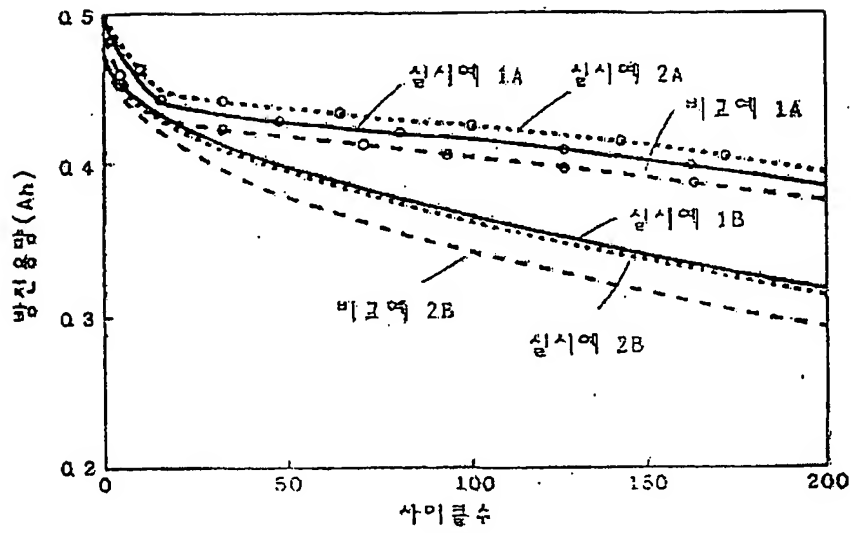
제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 양극 활성물이 코발트(cobalt), 망간(manganese), 니켈(nickel)로부터 선택된 적어도 1종류와 리튬과의 복합산화물의 1종류 이상인 것을 특징으로 하는 비수전해액 전지.

도면

도면 1



도면2



도면3

